

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-324390

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl. D21H 13/50
C04B 35/83
C04B 38/00
C25B 11/12
H01M 4/96
// D01F 9/22

(21)Application number : 08-145537

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.06.1996

(72)Inventor : INOUE MIKIO

(54) CARBON FIBER PAPER AND POROUS CARBON BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous carbon board capable of keeping mechanical strength thereof and changing the diameter of pores without depending on the change in density thereof, high in electroconductivity and heat conductivity in depth direction thereof.

SOLUTION: This carbon paper contains two or more kinds of carbon short fibers of different thickness consisting of at least carbon short fibers having 4-9 μ m and \geq 4mm length, in which the ratio (D2/D1) of the diameter of the thinnest carbon short fiber (D1) to the diameter of the thickest carbon short fiber (D2) is \geq 1.3. This porous carbon board contains two or more kinds of carbon short fibers of different thicknesses containing at least carbon short fibers having 4-9 μ m and \geq 4mm length, and has 300-850kg/m³ density ρ . Bending strength F [MPa] and specific resistance in depth direction R [Ω m] thereof satisfies the relationship (1) and (2). (1) $F \geq \rho/27$, (2) $R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3521619

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-324390

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 13/50			D 2 1 H 5/18	F
C 0 4 B 35/83			C 0 4 B 38/00	3 0 3 A
	38/00	3 0 3	C 2 5 B 11/12	
C 2 5 B 11/12			H 0 1 M 4/96	B
H 0 1 M 4/96			D 0 1 F 9/22	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-145537

(22)出願日 平成8年(1996)6月7日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 井上 幹夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 炭素繊維紙および多孔質炭素板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】密度の変化によらず、機械的強度を保ち、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高くし、かつ、密度の変化によらず空孔径を変化させた多孔質炭素板の提供。

【解決手段】該炭素繊維紙は、太さ4～9μm、長さ4mm以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる2種類以上の炭素短繊維を含み、最も細い炭素短繊維の太さ(D1)に対する最も太い炭素短繊維の太さ(D2)の比(D2/D1)が1.3以上であることを特徴とする炭素繊維紙。太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる2種類以上の炭素繊維の短繊維を含み、密度ρが300～850kg/m³であり、曲げ強さF[MPa]および厚さ方向の比抵抗R[Ωm]が下記①および②式の関係を満足することを特徴とする多孔質炭素板。

$$F \geq \rho / 27 \quad \dots\dots\dots ①$$
$$R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2} \quad \dots\dots\dots ②$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的に2次元ランダムな方向に分散した炭素短繊維を有機物で結着してなる炭素繊維紙であって、該炭素繊維紙は、太さが4～9 μ m、長さが4mm以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる2種類以上の炭素短繊維を含むとともに、最も細い炭素短繊維の太さ(D1)に対する最も太い炭素短繊維の太さ(D2)の比(D2/D1)が1.3以上であることを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項2】請求項1に記載の炭素繊維紙であって、9 μ mを超える太さの炭素短繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項3】実質的に2次元ランダムな方向に分散した炭素短繊維を有機物で結着してなる炭素繊維紙であって、該炭素繊維紙は、曲線状の炭素短繊維と、太さが4～9 μ mで長さが4mm以上の直線状の炭素短繊維とを少なくとも有する2種類以上の炭素短繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項4】請求項1～3のいずれかの項に記載の炭素繊維紙であって、含まれる有機物の比率が40重量%以下であることを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項5】請求項1～4のいずれかの項に記載の炭素繊維紙であって、引張強さが6kg/50mm幅、以上であることを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項6】請求項1～5のいずれかの項に記載の炭素繊維紙であって、密度が10～200kg/m³であることを特徴とする炭素繊維紙。

【請求項7】実質的に2次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、該多孔質炭素板は、太さが4～9 μ mで長さが4mm以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる2種類以上の炭素繊維の短繊維を含み、密度 ρ が300～850kg/m³であり、曲げ強さF[MPa]および厚さ方向の比抵抗R[Ω m]が下記①および②式の関係を満たすことを特徴とする多孔質炭素板。

$$F \geq \rho / 27 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2} \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

【請求項8】請求項7における多孔質炭素板の構造が実質的に厚さ方向に変化しないことを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項9】請求項7または8項に記載の多孔質炭素板であって、9 μ mを超える太さの炭素短繊維を含むことを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項10】実質的に2次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、該多孔質炭素板は、2種類以上の太さの異なる炭素繊維の短繊維を含み、該多孔質炭素板の表面近くの炭素短繊維は、その平均太さが、それ以外の部分の炭素短繊維の平均太さより

も細くされ、前記多孔質炭素板の曲げ強さが19.6MPa以上、表面粗さが25 μ m以下であることを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項11】請求項7～10のいずれかの項に記載の多孔質炭素板であって、2種類以上の炭素繊維のうちに原料の異なる炭素繊維を含むことを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項12】実質的に2次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、該多孔質炭素板は、2種類以上の原料の炭素短繊維からなり、さらに前記炭素短繊維に太さ4～9 μ mで長さ4mm以上のポリアクリロニトリル系炭素短繊維を含み、前記多孔質炭素板の表面近くの炭素短繊維における太さ4～9 μ mで長さ4mm以上のポリアクリロニトリル系炭素短繊維の比率が、それ以外の部分よりも高く、前記多孔質炭素板の曲げ強さは19.6MPa以上、表面粗さが25 μ m以下であることを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項13】請求項7～12のいずれかの項に記載の多孔質炭素板であって、前記炭素短繊維が直線状の炭素短繊維と曲線状の炭素短繊維を含むことを特徴とする多孔質炭素板。

【請求項14】請求項1～6のいずれかの項に記載の炭素繊維紙を用いたことを特徴とする請求項7～13のいずれかの項に記載の多孔質炭素板。

【請求項15】請求項7～14のいずれかの項に記載の多孔質炭素板を用いたことを特徴とする燃料電池積層体構成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば導電性シート、炭素繊維複合材料、C/Cコンポジット等に用いられる炭素繊維紙、および、例えばリン酸型燃料電池電極基材や電解用電極など導電性、耐腐食性、熱伝導性、強度、多孔性、気体透過性等を生かした用途に好適な多孔質炭素板に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素短繊維を有機物で結着してなる炭素繊維紙の物性、例えば紙強度、密度、空孔径、抵抗率は、紙に含まれる炭素短繊維と有機物の種類と比率によって決定される。

【0003】炭素短繊維の種類によって炭素繊維紙の物性を変えた例としては、例えば特開平2-154099号公報に、長さの異なる炭素短繊維を組み合わせた例が開示されている。しかし炭素短繊維の長さが3mmより長い場合、炭素短繊維の長さを変えることの炭素繊維紙の強度、密度への影響は小さい。また、太い炭素短繊維を用いると、炭素繊維紙の強度を高くすることが難しい。これを解決するために炭素短繊維を結着する有機物の量を増やすと、導電性が低くなり、また複合材料にし

たとき強度が低下する。

【0004】さらに太い炭素短繊維や弾性率の高い炭素短繊維を用いると、炭素繊維紙の風合いが硬くなり、巻き取ることができにくくなる。これを解決するために炭素短繊維を結着する有機物の量を減らすと、炭素繊維紙の強度が低くなる。逆に、細い炭素短繊維を用いると、炭素繊維紙の密度が低くなり、空孔径を大きくできない。これを解決するために、炭素短繊維を結着する有機物の形、大きさや量によって炭素繊維紙の密度を低くし、空孔径を大きくすると、導電性が低くなり、

複合材料にしたとき強度が低下する。

【0005】また、リン酸型燃料電池の電極基材に使用される多孔質炭素板には、導電性が高いこと、すなわち比抵抗が低いことの他、熱伝導性が高いこと、機械的強度が高いこと、耐腐食性が高いこと、さらに接触抵抗を低減するために表面平滑性が高いことなどいろいろな特性が要求される。

【0006】特開昭 63-254669 号公報には、実質的に 2 次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質基材が示されるが、導電性の面で十分であるとはいえない。

【0007】さらに、この導電性を改善するために、特開平 1-160867 号公報には、レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂の混合物を炭素化して炭素短繊維を結着し、炭素とする方法が示されるが、これでもまだ十分とはいえない。

【0008】特開昭 62-10866 号公報には、直径の異なる 2 種類以上の炭素繊維で構成した炭素質多孔質の燃料電池電極基板が示されるが、炭素短繊維の長さが 0.1~3mm であるため、曲げ強さが弱いという問題点がある。

【0009】特開平 4-37699 号公報には、太さの異なる炭素繊維製造用有機繊維を用いた 2 種類の原料シートを重ねる多層構造多孔質炭素成形体の製造方法が示されるが、多層構造のために厚さ方向の気体透過性、導電性、熱伝導などの物性は、最も物性が悪い層の影響を大きく受けて、十分な物性が得られない問題点や、熱処理時に原料シートが異なることによる収縮差が起こり、反りが発生しやすい問題点がある。

【0010】特開昭 60-122711 号公報には、炭素繊維製造用有機繊維および炭素繊維から選ばれた少なくとも 1 種の繊維を用いた多孔質炭素板の製造方法が示され、炭素繊維製造用有機繊維としては 2 種以上を配合してもよいとされ、配合による多孔質炭素板の孔径や気孔率を制御する効果は示されているが、その他の物性改善のための検討や配合の最適化はなされていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、炭素繊維紙の密度、空孔

径、を自由かつ容易に変更し、かつ引張強度が高く、風合いが柔らかく巻き取りやすい炭素繊維紙を得ることにある。

【0012】さらに、密度の変化によらず、機械的強度を比較的高く保ったまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高くし、かつ、密度の変化によらず空孔径を変化させた多孔質炭素板を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は下記の構成からなる。すなわち、(1) 実質的に 2 次元ランダムな方向に分散した炭素短繊維を有機物で結着してなる炭素繊維紙であって、該炭素繊維紙は、太さが 4~9 μm 、長さが 4mm 以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる 2 種類以上の炭素短繊維を含むとともに、最も細い炭素短繊維の太さ (D1) に対する最も太い炭素短繊維の太さ (D2) の比 (D2/D1) が 1.3 以上であることを特徴とする炭素繊維紙である。

【0014】また、(2) 実質的に 2 次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、該多孔質炭素板は、太さが 4~9 μm で長さが 4mm 以上の炭素短繊維を少なくとも有する太さの異なる 2 種類以上の炭素繊維の短繊維を含み、密度 ρ が 300~850 kg/m^3 であり、曲げ強さ F [MPa] および厚さ方向の比抵抗 R [Ωm] が下記①および②式の関係を満足することを特徴とする多孔質炭素板である。

$$\text{【0015】 } F \geq \rho / 27 \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

$$R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2} \quad \dots\dots\dots \text{②}$$

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】最初に、本説明の中で炭素繊維、炭素短繊維の太さが 4~9 μm とある場合、より好ましくは 5~8 μm である。さらに本説明の中で炭素繊維、炭素短繊維の太さが 9 μm を超えるとある場合、より好ましくは 10~30 μm 以上であり、さらに好ましくは 11~20 μm 以上である。

【0018】炭素短繊維を実質的に 2 次元ランダムな方向に分散させる方法としては、液体の媒体中に炭素短繊維を分散させて抄造する湿式法や、空気中で炭素短繊維を分散させて降り積もらせる乾式法がある。湿式法では密度が高くなりやすく、乾式法では密度が低くなりやすい特徴があるが、引張強さの観点からは、湿式法が好ましい。

【0019】炭素短繊維の結着のための有機物を付着させる方法としては、炭素短繊維を 2 次元ランダムに分散させるときに、一緒に繊維状、粒状、液状等の有機物を混合する方法と、炭素短繊維が 2 次元ランダムに分散した集合体を得た後に繊維状、液状等の有機物を付着させ

る方法がある。

【0020】炭素繊維紙に含まれる炭素短繊維はどのようなものでも用いることができるが、ポリアクリロニトリル（以後PANと略す。）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維から選ばれる1つ以上の炭素繊維を含むことが好ましく、PAN系炭素繊維および／またはピッチ系炭素繊維を含むことがより好ましい。

【0021】炭素短繊維を結着する有機物としては、ポリビニルアルコール、ポリエステル等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂の他、セルロース、でんぷん等、炭素短繊維を結着する効果を発揮するものなら何でもよいが、好ましくは作業性の点から、繊維形状での混合が容易な物質、例えば熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、セルロースや液状での混合が容易な物質、例えばポリビニルアルコール、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）、エポキシ樹脂が用いられる。

【0022】2種類以上の炭素繊維は原料、太さ、引張強さ、弾性率、直線度、表面形状、断面形状、熱処理温度、製造方法等の異なる様々な炭素繊維から選ぶことができるが、炭素繊維紙の物性を大きく変えるためには、太さの他には、原料、直線度、弾性率の異なる繊維から選ぶことが好ましい。

【0023】炭素繊維紙を構成する炭素短繊維に、太さの異なる炭素短繊維を用いることは、炭素繊維紙の引張強さを高く保ったままで、炭素繊維紙の密度、空孔径を変化させるために有効である。

【0024】最も細い炭素短繊維の太さ（D1）に対する最も太い炭素短繊維の太さ（D2）の比（D2/D1）は1.3以上であるが、物性を大きく変化させるためには、好ましくは1.4以上、さらに好ましくは1.5以上である。1.3より小さいと炭素繊維紙の密度、空孔径を変える効果が十分得られない。

【0025】炭素繊維の太さは、炭素繊維紙の引張強さ、風合い、後工程での樹脂含浸性のためには4～30μm程度が好ましく、5～20μmがより好ましく、5～15μmがさらに好ましい。偏平な断面の炭素繊維の場合は、長径と短径の平均を太さとする。

【0026】炭素短繊維の長さの上限は、2次元方向にランダムに分散させるために30mm以下が好ましい、20mm以下がより好ましく、15mm以下がさらに好ましい。

【0027】炭素繊維紙の引張強さを強くするために、太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維を含むが、太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維にPAN系炭素繊維および／またはピッチ系炭素繊維を含むことが好ましく、太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維にPAN系炭素繊維を含むことがより好ましい。この太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維

は、好ましくは長さ6mm以上である。

【0028】また、炭素繊維紙に含まれる全炭素短繊維が長さ4mm以上であることが好ましく、全炭素短繊維が長さ6mm以上であることがより好ましい。

【0029】太さ4～9μmで長さ4mm以上の炭素短繊維は、好ましくは全炭素短繊維の20～90重量%、より好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは40～70重量%の比率で混合される。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0030】炭素繊維紙の密度を低く、空孔径を大きくするためには、9μmを超える太さの炭素短繊維を含むことが好ましく、9μmを超える太さの炭素短繊維にピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維から選ばれる1つ以上の炭素繊維を含むことがより好ましく、9μmを超える太さの炭素短繊維にピッチ系炭素繊維を含むことがさらに好ましい。この9μmを超える炭素短繊維は、好ましくは全炭素短繊維の10～80重量%、より好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%の比率で混合される。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0031】炭素短繊維の長さは、炭素繊維紙の引張強さのために、4mm以上の長さの炭素短繊維を含むことが好ましく、6mm以上の長さの炭素短繊維を含むことがさらに好ましい。

【0032】炭素繊維紙の密度を低く、空孔径を大きくするためには、曲線状の炭素短繊維に9μmを超える太さの炭素短繊維を含むことが好ましく、9μmを超える太さの曲線状の炭素短繊維にピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維から選ばれる1つ以上の炭素繊維を含むことがより好ましく、9μmを超える太さの曲線状の炭素短繊維にピッチ系炭素繊維を含むことがさらに好ましい。

【0033】曲線状の炭素短繊維とは、炭素短繊維の長さ方向に、ある長さ（L）を取ったときに、その長さ（L）に対応する直線性からのずれ（Δ）を測定し、Δ/Lが0.1以上であれば曲線状の炭素短繊維とする。逆に0.1に満たないときは直線状の炭素短繊維とする。曲線状の炭素短繊維は炭素繊維紙の密度を小さくする効果が大きいですが、引張強さは小さくなる。

【0034】曲線状の炭素短繊維は好ましくは全炭素短繊維の10～80重量%、より好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは30～60重量%の比率で混合される。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0035】太さ4～9μmで長さ4mm以上の直線状の炭素短繊維には、PAN系炭素繊維および／またはピッチ系炭素繊維を含むことが好ましく、PAN系炭素繊維を含むことがより好ましい。太さ4～9μmで長さ4mm以上の直線状の炭素短繊維は好ましくは全炭素短繊維

の 20~90 重量%、より好ましくは 30~80 重量%、さらに好ましくは 40~70 重量%の比率で混合される。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0036】炭素繊維紙に含まれる有機物の比率は、マトの導電性や、樹脂含浸を行った炭素繊維複合材料の強度や導電性など、炭素繊維の特性を生かすためには、40 重量%以下が好ましい。紙強度も考慮に入れると 5~35 重量%が好ましく、10~30 重量%がより好ましく、15~25 重量%がさらに好ましい。

【0037】炭素繊維紙を使用する工程の作業性のためには引張強さは 6 kg/50 mm 幅、以上であることが好ましく、より好ましくは 10 kg/50 mm 幅、以上であり、さらに好ましくは 15 kg/50 mm 幅、以上である。

【0038】炭素繊維紙の引張強さの測定は、JIS P8113 に準じて行う。ただし試験片の幅は 50 mm とする。または、25 mm 幅または 15 mm 幅で測定を行い、50 mm 幅の引張強さに換算してもよい。

【0039】炭素繊維紙の密度が低すぎると引張強さが弱くなる。また樹脂含浸を行う場合は紙の密度が高すぎると含浸性が悪くなる。よって炭素繊維紙の密度は 10~200 kg/m³ が好ましく、30~150 kg/m³ がより好ましく、50~100 kg/m³ がさらに好ましい。

【0040】炭素繊維紙の密度の測定は、JIS P8118 に準じて行う。ただし厚さ測定時の面圧は 160 gf/cm² とする。

【0041】次に本発明の多孔質炭素板について説明する。

【0042】本発明にかかる多孔質炭素板の第 1 の態様は、実質的に 2 次元平面内においてランダムな方向に分散せしめられた炭素短繊維を炭素によって互いに結着してなる多孔質炭素板であって、該多孔質炭素板は、太さが 4~9 μm で長さが 4 mm 以上の炭素短繊維を含まなくとも有する太さの異なる 2 種類以上の炭素繊維の短繊維を含み、密度 ρ が 300~850 kg/m³ であり、曲げ強さ F [MPa] および厚さ方向の比抵抗 R [Ωm] が下記①および②式の関係を満足することを特徴とする。

$$【0043】 F \geq \rho / 27 \quad \dots\dots\dots ①$$

$$R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2} \quad \dots\dots\dots ②$$

上記の多孔質炭素板において、前記多孔質炭素板の構造が実質的に厚さ方向に変化しないものであることが好ましい。

【0044】多孔質炭素板に含まれる炭素短繊維はどのようなものでも用いることができるが、多孔質炭素板の曲げ強さを強くするため、PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維から選ばれる 1 つ以上の炭素繊維を含むことが好まし

く、PAN 系炭素繊維および/またはピッチ系炭素繊維を含むことがより好ましい。

【0045】2 種類以上の炭素繊維は、原料、太さ、引張強さ、弾性率、直線度、表面形状、断面形状、熱処理温度、製造方法等の異なる様々な炭素繊維から選ぶことができるが、多孔質炭素板の物性を大きく変えるためには太さの他には、原料、直線度、弾性率の異なる繊維から選ぶことが好ましい。

【0046】多孔質炭素板を構成する炭素短繊維に、太さの異なる炭素短繊維を用いることは、多孔質炭素板の密度を比較的低く、機械的強度を比較的高く保ったまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高くするために、また、物性を大きく変化させるために有効である。その効果は最も細い炭素短繊維の太さ (D1) に対する最も太い炭素短繊維の太さ (D2) の比 (D2/D1) が大きいほど大であり、1.3 以上が好ましく、1.4 以上がより好ましく、1.5 以上がさらに好ましい。

【0047】多孔質炭素板の曲げ強さを高くするために、太さ 4~9 μm で長さ 4 mm 以上の炭素短繊維として PAN 系炭素繊維またはピッチ系炭素繊維を含むことがより好ましく、太さ 4~9 μm で長さ 4 mm 以上の炭素短繊維として PAN 系炭素繊維を含むことがさらに好ましい。

【0048】多孔質炭素板の曲げ強さを高くするために、太さ 4~9 μm で長さ 6 mm 以上の炭素短繊維を含むことが好ましく、全ての炭素短繊維が長さ 4 mm 以上であることがより好ましく、全ての炭素短繊維が長さ 6 mm 以上であることがさらに好ましい。

【0049】炭素短繊維の長さの上限は、2 次元方向にランダムに分散させるために 30 mm 以下が好ましい、20 mm 以下がより好ましく、15 mm 以下がさらに好ましい。

【0050】多孔質炭素板の曲げ強さを強くするため、空孔径を例えば燃料電池用基材として適当な大きさである数 μm~100 μm にするためには、炭素繊維の太さは 4~30 μm 程度が好ましい。5~20 μm がより好ましく、5~15 μm がさらに好ましい。偏平な断面の炭素繊維の場合は、長径と短径の平均を太さとする。曲げ強さと厚さ方向の導電性や熱伝導のバランスのとれた多孔質炭素板を得るために、太さ 4~9 μm で長さ 4 mm 以上の炭素短繊維は好ましくは全炭素短繊維の 20~90 重量%、より好ましくは 30~80 重量%、さらに好ましくは 40~70 重量%含まれる。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0051】炭素短繊維を実質的に 2 次元ランダムな方向に分散させる方法としては、液体媒体中に炭素短繊維を分散させて抄造する湿式法や、空气中で炭素短繊維を分散させて降り積もらせる乾式法などが適用できる。炭素短繊維の代わりに炭素繊維前駆体繊維の短繊維を用い

て後述の加熱による炭素化により炭素短繊維としてもよい。

【0052】しかし、実質的に2次元ランダムな方向に分散している炭素短繊維の原料に炭素短繊維を含まない場合、後述の加熱による炭素化時に、繊維と樹脂の炭素化が同時に起こり、シワが発生しやすい。炭素短繊維を含む場合は、炭素短繊維は炭化による収縮を起こさないで、多孔質炭素板全体の収縮を抑制し、シワになりにくい。原料となる短繊維に対する炭素短繊維の比率は40%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましく、100%が最も好ましい。

【0053】2次元ランダムな方向に分散した炭素短繊維は取り扱い易さのために、抄造用バインダーで結着することが好ましい。抄造用バインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリエステル等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂の他、セルロース、でんぷん等の有機物を用いることが多い。抄造用バインダーの付着量は5~40重量%が好ましく、10~30重量%がより好ましく、15~25重量%がさらに好ましい。

【0054】炭素短繊維を互いに結着させる炭素としては、例えば樹脂の加熱による炭素化によって得られる。用いられる樹脂としては加熱により炭素化するもの、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フuran樹脂、メラミン樹脂、ピッチ等である。樹脂にカーボンブラックなどの炭素質粉末を混合して用いてもよい。

【0055】炭素短繊維と樹脂の複合体の製造方法としては、炭素短繊維の集合体に樹脂を混合、含浸する方法や、炭素短繊維と樹脂と一緒に抄造する方法があるが、本発明の多孔質炭素板の場合には樹脂を液状で含浸するか、後の工程で溶融する樹脂を用いることが基材の強度を高くするため、導電性を高くするために好ましい。また含浸時に樹脂を溶媒に溶かし、含浸後に溶媒を除くこともよく用いられる方法である。

【0056】炭素短繊維に対する樹脂の添加量は用いる炭素短繊維と樹脂の種類によって変わるが、例えば多孔質炭素板の密度を300~850kg/m³とするためには、炭素繊維100重量部に対して樹脂を50~500重量部加える。密度を同じにするための樹脂量は炭素繊維が太いほど、樹脂を加熱して炭素化するときの残炭率が低いほど多く必要になる傾向がある。

【0057】炭素短繊維と樹脂の混合体は、加熱による炭素化の前に加熱加圧による成形が行われることが好ましい。またこのときに必要な厚さを得るために、炭素短繊維と樹脂の混合体を適当枚数重ねることもできる。成形により重ねた炭素短繊維と樹脂の混合体間の接着、炭素短繊維と樹脂の接着性向上、表面平滑性向上が達成される。成型時の温度は樹脂により異なるが、圧力は0.0098~1.96MPa程度が好ましく、0.098~0.98MPaとすることがより好ましい。成型時の

圧力により基材密度を制御できるが、圧力が低すぎると接着性が悪くなり、圧力が高すぎると過剰な流れを起こし、材料がつぶれ、適度の多孔性を確保できなくなることがある。

【0058】炭素短繊維と樹脂との混合体の加熱による炭素化の温度は、樹脂の炭素化による導電性の発現のために700℃以上が好ましく、導電性、熱伝導性を高くし、不純物を減らし、耐食性を高めるために1300℃以上であることがより好ましく、2000℃以上とすることがさらに好ましい。

【0059】2種類以上の炭素繊維としては、原料、太さ、引張強さ、弾性率、直線度、表面形状、断面形状、熱処理温度、製造方法等の異なる様々な炭素繊維から選ぶことができるが、本発明の目的である多孔質炭素板の密度を比較的低く、機械的強度を比較的高く保つたまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高くするためには原料、太さ、直線度の異なる繊維から選ぶことが好ましい。

【0060】また、本発明の上記の多孔質炭素板は、密度 ρ が300~850kg/m³であり、曲げ強さF [MPa] および厚さ方向の比抵抗R [Ω m] が下記①および②式の関係を満たすことを特徴とする。

$$\begin{aligned} F &\geq \rho / 27 & \text{.....①} \\ R &\leq 0.015 \times \rho^{-1/2} & \text{.....②} \end{aligned}$$

以下これらの特性値について説明する。

【0062】まず、本発明の多孔質炭素板は密度が300~850kg/m³であり、好ましくは350~750kg/m³であり、さらに好ましくは400~650kg/m³である。密度が300kg/m³より小さいと比抵抗が高く、機械的強度が低くなりすぎる。逆に、密度が高くなると2種類以上の炭素繊維の短繊維を用いた効果が小さくなり、850kg/m³より高くなるとかなり効果が小さくなる。

【0063】曲げ強さは取り扱いのために高い方がよい。曲げ強さF [MPa] は密度 ρ [kg/m³] との間に $F \geq \rho / 27$ の関係があるが、 $F \geq \rho / 24$ が好ましく、 $F \geq \rho / 22$ がより好ましい。

【0064】また、①式の関係とは別に、曲げ強さは、取り扱いのために、14.7MPa以上が好ましく、19.6MPa以上がより好ましく、24.5MPa以上がさらに好ましい。

【0065】曲げ強さは、JIS K6911に準拠した3点曲げ試験で測定する。ただし試験片の幅(W)は13mm、長さ(L)は60mm以上とする。支点間距離(Lv)と試験片の厚さ(h)の関係は次の通り。

【0066】厚さ約0.1mmのときLv/hは約200とし、厚さの増加とともにLv/hを小さくし、厚さ約0.5mmのときLv/hは約100とする。さらに厚さ0.5~3mmではLv=50mmとし、3mm以上の厚さではLv/hを約16とする。支点と加圧くさ

びのRは3mm、荷重速度は2mm/分とする。

【0067】比抵抗は低いほどよい。厚さ方向の比抵抗 R [Ω m]は密度 ρ [kg/m^3]との間に $R \leq 0.015 \times \rho^{-1/2}$ の関係があるが、 $R \leq 0.0125 \times \rho^{-1/2}$ が好ましく、 $R \leq 0.010 \times \rho^{-1/2}$ がより好ましい。

【0068】厚さ方向の比抵抗は、多孔質炭素板を一定面積の水銀電極ではさみ、電極間に一定電流を流したときの電圧降下から次式によって算出する。

【0069】比抵抗 = (電圧降下 \times 電極面積) / (電流 \times 多孔質炭素板の厚み) 10

多孔質炭素板の構造が実質的に厚さ方向に変化すると、厚さ方向の気体透過性、導電性、熱伝導などの物性は最も物性が悪い層の影響を大きく受けて、十分な物性が得られない問題点がある。この問題点を多孔質炭素板の構造が実質的に厚さ方向に変化しないことで解決する。

【0070】また、多孔質炭素板の構造を実質的に厚さ方向に変化させるためには、成形前に重ねる炭素短繊維と樹脂の混合体の樹脂の種類または量、炭素短繊維の種類、2種類の炭素短繊維の混合比等を変える方法があり、多孔質炭素板の密度、細孔径等を厚さ方向に変化させることができる。しかしこのような方法を用いると、樹脂の炭素化時の収縮に差が出るため、反り、剥離が起こりやすくなる。特に大きな多孔質炭素板では反りが、密度の低い多孔質炭素板では剥離が起こりやすい。

【0071】逆に、多孔質炭素板の構造を実質的に厚さ方向に変化させないためには、成形前に複数の炭素短繊維と樹脂の混合体を重ねるときに、同じ炭素繊維と樹脂の混合体を重ねる。このようにすることで、炭素化時の反り剥離の発生を抑制することができる。

【0072】多孔質炭素板の厚さ方向の比抵抗を小さく、熱伝導を大きくするため、空孔径を大きく変化させるためには、 $9\mu\text{m}$ を超える太さの炭素短繊維を含むことが好ましい。

【0073】 $9\mu\text{m}$ を超える炭素短繊維は、好ましくは全炭素短繊維の10～80重量%、より好ましくは20～70重量%以上、さらに好ましくは30～60重量%以上含まれる。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には、混合の効果が十分得られない。

【0074】また、 $4\sim 9\mu\text{m}$ と $9\mu\text{m}$ を超える太さの炭素短繊維を併用し、その比率を変化させることで、空孔径を変化させることができる。例えば密度が約 $500\text{kg}/\text{m}^3$ の場合空孔径は炭素短繊維の太さの4～5倍程度の値となる。同じ太さの炭素短繊維を用いても、密度を変えることで空孔径を変化させることができるが、この方法によれば密度を変えなくても空孔径を変化させることができる。また変化させることができる空孔径の範囲が広い。

【0075】本発明の多孔質炭素板の第2の態様を次に述べる。第2の態様における前記第1の態様と異なる特

徴は、多孔質炭素板の構造が厚さ方向に変化することにある。より詳しく説明すると、多孔質炭素板を構成する炭素短繊維が2種類以上の太さの異なる炭素繊維の短繊維を含み、前記多孔質炭素板の表面近くの炭素短繊維の平均太さが、それ以外の部分の炭素短繊維の平均太さよりも細く、前記多孔質炭素板の曲げ強さは19.6MPa以上、表面粗さが $25\mu\text{m}$ 以下であること、にある。

【0076】異なる太さの炭素短繊維が併用されているときの平均太さは、炭素短繊維の重さを基準にした平均とする。すなわち下式によって算出する。

【0077】平均太さ = Σ (炭素短繊維の太さ \times その太さの炭素短繊維の重さ) / 全炭素短繊維の重さ

Σ は、括弧内の計算値をそれぞれの太さ毎に全て足し合わせることを意味する。

【0078】多孔質炭素板に曲げ荷重を与えると、材料が伸びる側で壊れることが多いので、表面近くの炭素短繊維の平均太さを細くすることは、曲げ強さの向上につながる。また表面粗さを小さくして他の材料との接触抵抗を小さくする効果も得られる。

【0079】曲げ強さは19.6MPa以上であるが、好ましくは24.5MPa以上であり、さらに好ましくは29.4MPa以上である。

【0080】表面粗さは $25\mu\text{m}$ 以下であるが、好ましくは $22\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0081】表面粗さの測定は、JIS B0651に準じて行。具体的には、先端曲率半径0.8mmの触針を用いて測定力0.4gf、カットオフ値0.8mm、基準長さ8mmで粗さ曲線を得る。この粗さ曲線から得られる最大高さを表面粗さとする。

【0082】表面近くの炭素短繊維の平均太さを片面だけ細くすると、樹脂の炭素化時の収縮に差が出て反りが発生しやすくなる。反りを防ぐために、表面近くの炭素短繊維の平均太さを細くする時には、両面の炭素短繊維の平均太さを細くすることが好ましい。

【0083】これ以外の部分については前記した第1の態様とその詳細な説明に準ずるのが好ましい。

【0084】多孔質炭素板の密度を比較的低く、機械的強度を比較的高く保ったまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高くするために、多孔質炭素板を構成する炭素短繊維に、原料の異なる炭素短繊維を用いることは好ましい。

【0085】曲げ強さを強くするために、原料の異なる炭素短繊維のうちにPAN系炭素短繊維および/または太さ $4\sim 9\mu\text{m}$ のピッチ系炭素短繊維を含むことが好ましく、PAN系炭素短繊維を含むことがさらに好ましい。そのPAN系炭素短繊維および/または太さ $4\sim 9\mu\text{m}$ のピッチ系炭素短繊維は長さ4mm以上が好ましく、長さ6mm以上がさらに好ましい。そのPAN系炭素短繊維および/または太さ $4\sim 9\mu\text{m}$ のピッチ系炭素

短繊維の比率は好ましくは全炭素短繊維の20~90重量%、より好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%である。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0086】多孔質炭素板の厚さ方向の比抵抗を低くするために、原料の異なる炭素短繊維のうちにフェノール系炭素短繊維および/またはレーヨン系炭素短繊維および/または太さ9 μ mを超えるピッチ系炭素短繊維を含むことが好ましく、さらに曲げ強さも考慮すると、太さ9 μ mを超えるピッチ系炭素短繊維を含むことが好ましい。そのフェノール系炭素短繊維および/またはレーヨン系炭素短繊維および/または太さ9 μ mを超えるピッチ系炭素短繊維は長さ4mm以上が好ましく、長さ6mm以上がさらに好ましい。そのフェノール系炭素短繊維および/またはレーヨン系炭素短繊維および/または太さ9 μ mを超えるピッチ系炭素短繊維の比率は好ましくは全炭素短繊維の10~80重量%、より好ましくは20~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%以上である。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0087】また、長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維および/または長さ4mm以上かつ太さ4~9 μ mのピッチ系炭素短繊維とフェノール系炭素短繊維および/またはレーヨン系炭素短繊維および/または太さ9 μ mを超えるピッチ系炭素短繊維を同時に含むことは密度、空孔径、曲げ強さ、厚さ方向の比抵抗のバランスのとれた多孔質炭素板とするために好ましい。

【0088】本発明の多孔質炭素板の第3の態様を次に述べる。第3の態様における前記第1の態様と異なる特徴は、多孔質炭素板の構造が厚さ方向に変化することにある。より詳しく説明すると、多孔質炭素板を構成する炭素短繊維として原料の異なる炭素繊維を含み、さらにその炭素短繊維として太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維を含み、前記多孔質炭素板の表面近くの炭素短繊維における太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維の比率が、それ以外の部分より高く、前記多孔質炭素板の曲げ強さは19.6MPa以上、表面粗さが25 μ m以下であること、にある。

【0089】太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維の比率は、重さの比率とする。

【0090】多孔質炭素板に曲げ荷重を与えると、材料が伸びる側で壊れることが多いので、表面近くの炭素短繊維における太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維の比率を高くすることは、曲げ強さの向上、表面粗さの低下につながる。

【0091】曲げ強さは19.6MPa以上であるが、好ましくは24.5MPa以上であり、さらに好ましくは29.4MPa以上である。

【0092】表面粗さは25 μ m以下であるが、好ましくは22 μ m以下、さらに好ましくは20 μ m以下であ

る。

【0093】表面近くの炭素短繊維における太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維の比率を片面だけ高くすると、樹脂の炭素化時の収縮に差が出て反りが発生しやすくなる。反りを防ぐために、表面近くの炭素短繊維における太さ4~9 μ mで長さ4mm以上のPAN系炭素短繊維の比率を高くする時には、両面で比率を高くすることが好ましい。

【0094】これ以外の部分については前記第1の態様とその詳細な説明に準ずるのが好ましい。

【0095】前記第1~第3の態様における多孔質炭素板の炭素短繊維は直線状の短繊維と曲線状の炭素短繊維を含むものであることが好ましい。

【0096】曲線状の炭素短繊維とは、炭素短繊維の長さ方向に、ある長さ(L)を取ったときに、その長さ(L)に対応する直線性からのずれ(Δ)を測定し、 Δ/L が0.1以上であれば曲線状の炭素短繊維とする。逆に0.1に満たないときは直線状の炭素短繊維とする。

【0097】直線状の炭素短繊維は多孔質炭素板の曲げ強さを高く、密度を高くする。直線状の炭素短繊維は4~9 μ mの太さが好ましい。直線状の炭素短繊維の長さは4~30mmが好ましく、6~20mmがより好ましく、6~15mmがさらに好ましい。直線状の炭素繊維にはPAN系炭素短繊維またはピッチ系炭素短繊維が含まれるのが好ましく、PAN系炭素短繊維または4~9 μ mの太さのピッチ系炭素短繊維が含まれるのがより好ましく、PAN系炭素短繊維が含まれるのがさらに好ましい。全炭素短繊維に対する直線状の炭素短繊維の比率は20~90重量%が好ましく、より好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%以上である。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0098】曲線状の炭素短繊維は多孔質炭素板の厚さ方向の比抵抗を低く、密度を低く、空孔径を大きくする。曲線状の炭素短繊維の太さは9 μ mを超えることが好ましい。曲線状の炭素短繊維の長さは、直線状の炭素短繊維に比べて短くてもよいが、3~30mmが好ましく、4~20mmがより好ましく、6~15mmがさらに好ましい。

【0099】曲線状の炭素短繊維にはフェノール系炭素短繊維またはレーヨン系炭素短繊維またはピッチ系炭素短繊維が含まれるのが好ましく、フェノール系炭素短繊維またはピッチ系炭素短繊維が含まれるのがより好ましく、ピッチ系炭素短繊維が含まれるのがさらに好ましい。全炭素短繊維に対する曲線状の炭素短繊維の比率は10~80重量%が好ましく、より好ましくは20~70重量%、さらに好ましくは30~60重量%である。比率が高すぎたり低すぎたりした場合には混合の効果が十分得られない。

【0100】本発明の炭素繊維紙を用いて多孔質炭素板を製造すると、2種類以上の異なる炭素短繊維の均一分散および2次元平面内においてランダムな方向への配向を確実に行うことができる。また、炭素短繊維を結着する炭素となる樹脂の添加が連続化できる、樹脂添加時の炭素短繊維の飛散がない、炭素繊維紙を重ねる枚数によって任意の厚みが設定できる等のメリットがあり、前記した第1～第3の態様の本発明の多孔質炭素板を容易に製造することができる。

【0101】本発明の多孔質炭素板は、密度を比較的低く、機械的強度を比較的高く保ったまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高めた多孔質炭素板である。また細孔径も数 μm ～約100 μm となり、燃料電池積層体構成材料として好適である。

【0102】

【実施例】

実施例1

東レ株式会社製PAN系炭素繊維“トレカ”T300

(平均繊維太さ：7 μm 、単繊維数6000本、直線状炭素繊維)と大日本インキ株式会社製ピッチ系炭素繊維“ドナカーボ”S-233(平均繊維太さ：13 μm 、繊維長：8mm、曲線状炭素短繊維)を同量混合し、水中でT300の繊維束が十分解繊するまで分散し、金網上に抄造し、バインダーであるポリビニルアルコール(PVA)を付着させて乾燥し、炭素短繊維に対してPVAが約20重量%付着した炭素繊維紙を得た。

【0103】実施例2

東レ株式会社製PAN系炭素繊維“トレカ”T300

(平均繊維太さ：7 μm 、単繊維数6000本、直線状炭素繊維)と大日本インキ株式会社製ピッチ系炭素繊維“ドナカーボ”S-233(平均繊維太さ：13 μm 、繊維長：8mm、曲線状炭素短繊維)を同量混合し、水中でT300の繊維束が十分解繊するまで分散し、金網上に抄造し、バインダーであるポリビニルアルコール(PVA)を付着させて乾燥し、炭素短繊維に対してPVAが約10重量%付着した炭素繊維紙を得た。

【0104】実施例3

*

* 東レ株式会社製PAN系炭素繊維“トレカ”T300

(平均繊維太さ：7 μm 、単繊維数6000本、直線状炭素繊維)と株式会社ベトカ製ピッチ系炭素繊維“メルブロン”短繊維(平均繊維太さ：11 μm 、繊維長：7mm、曲線状炭素短繊維)を用いて、実施例1と同様にして炭素繊維紙を得た。

【0105】実施例4

東レ株式会社製PAN系炭素繊維“トレカ”T300

(平均繊維太さ：7 μm 、単繊維数6000本、直線状炭素繊維)と三菱化学株式会社製ピッチ系炭素繊維“ダイアリード”の短繊維(平均繊維太さ：17 μm 、繊維長：18mm、直線状炭素短繊維)を同量混合し、水中でT300および“ダイアリード”の繊維束が十分解繊するまで分散し、実施例1と同様にして炭素繊維紙を得た。

【0106】比較例1

東レ株式会社製PAN系炭素繊維“トレカ”T300

(平均繊維太さ：7 μm 、単繊維数6000本、直線状炭素繊維)を水中でT300の繊維束が十分解繊するまで分散し、金網上に抄造し、バインダーであるポリビニルアルコール(PVA)を付着させて乾燥し、実施例1と同様にして炭素繊維紙を得た。

【0107】比較例2

大日本インキ株式会社製ピッチ系炭素繊維“ドナカーボ”S-233(平均繊維太さ：13 μm 、繊維長：8mm、曲線状炭素短繊維)を水中で分散し、PVAを約10重量%付着した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維紙を得た。

【0108】比較例3

三菱化学株式会社製ピッチ系炭素繊維“ダイアリード”の短繊維(平均繊維太さ：17 μm 、繊維長：18mm、直線状炭素短繊維)を水中で繊維束が十分解繊するまで分散し、実施例1と同様にして炭素繊維紙を得た。

【0109】以上の炭素繊維紙の物性を表1に示す。

【0110】

【表1】

	炭素繊維	バインダー	バインダー量 [重量%]	厚さ [mm]	密度 [kg/m ³]	引張強度 [kgf/50mm幅]
実施例1	PAN+ビッチA	PVA	20	0.4	70	15
実施例2	PAN+ビッチA	PVA	10	1.0	50	10
実施例3	PAN+ビッチB	PVA	20	0.5	61	7
実施例4	PAN+ビッチC	PVA	20	0.4	79	10
比較例1	PAN	PVA	20	0.4	89	25
比較例2	ビッチA	PVA	10	0.7	71	1
比較例3	ビッチC	PVA	20	0.4	78	7

PANは東レ(株)製炭素繊維T300(太さ7 μm 、長さ12mm)

ビッチAは大日本インキ(株)製炭素繊維(太さ13 μm 、長さ8mm)

ビッチBは(株)ペトカ製炭素繊維(太さ11 μ m、長さ7mm)

ビッチCは三菱化学(株)製炭素繊維(太さ17 μ m、長さ18mm)

表1から分かるように本発明の炭素繊維紙は、太さの太いピッチ系炭素短繊維単独の場合に比べ、炭素繊維紙の引張強度が大幅に改善する。また密度を変化させることもできる。さらに本発明の炭素繊維は、太さ7 μ mのPAN系炭素繊維単独の場合に比べ、密度が低くなっている。また、この結果、空孔径が大きくなったことは明らかである。

【0111】実施例5, 6

レゾール型フェノール樹脂とノボラック型フェノール樹脂を等重量混合したフェノール樹脂のメタノール溶液を実施例1の炭素繊維紙に含浸し、室温でメタノールを風乾して、フェノール樹脂の不揮発分を54, 61重量%付着させたフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を得た。このフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を2枚重ねて145℃の温度で0.69MPaの圧力を15分間加えてフェノール樹脂を硬化させ、炭素繊維紙強化フェノール樹脂板を得た。この炭素繊維紙強化フェノール樹脂板を不活性ガス雰囲気中で2400℃で30分間加熱して炭素化して、多孔質炭素板を得た。

【0112】実施例7

実施例3の炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を57重量%付着させた以外は実施例4と同様にし、多孔質炭素板を得た。

【0113】実施例8

実施例4の炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を57重量%付着させた以外は実施例4と同様にし、多孔質炭素板を得た。

【0114】実施例9

実施例3のピッチ系炭素繊維“メルブロン”短繊維の代わりにフェノール樹脂系炭素短繊維(群栄化学工業株式会社製フェノール繊維を炭化、太さ11 μ m、長さ5mm)を用いた炭素繊維紙を使用し、フェノール樹脂の不揮発分を54重量%付着させた以外は実施例5と同様にし、多孔質炭素板を得た。

【0115】実施例10

実施例1の炭素繊維紙を用い、実施例5と同様にフェノール樹脂の不揮発分を54重量%付着させたフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を得た。これを紙Aとする。フェノール系炭素繊維紙(群栄化学株式会社製、太さ11 μ m、長さ6mm)を用い、実施例5と同様にフェノール樹脂の不揮発分を54重量%付着させたフェノール樹脂含浸炭素繊維紙を得た。これを紙Bとする。

【0116】紙Aと紙BをABBAの順に重ねて、実施例5と同様に多孔質炭素板を得た。

【0117】実施例11

実施例10の紙Bの代わりに、フェノール繊維紙(群栄化学株式会社製、太さ14 μ m、長さ6mm)を用い、フェノール樹脂の不揮発分を47重量%付着させたフェノール樹脂含浸フェノール繊維紙を用いた以外は実施例10と同様に多孔質炭素板を得た。

【0118】実施例12

実施例10の紙Bの代わりに、レーヨン繊維紙(ユニテック株式会社製、湿式紙、繊維太さ19 μ m)を用い、フェノール樹脂の不揮発分を37重量%付着させたフェノール樹脂含浸レーヨン繊維紙を用いた以外は実施例10と同様に多孔質炭素板を得た。

【0119】比較例4, 5

比較例1の炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を54, 66重量%付着させた以外は実施例4と同様に多孔質炭素板を得た。

【0120】比較例6, 7

比較例2の炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を54, 60重量%付着させた以外は実施例4と同様に多孔質炭素板を得た。

【0121】比較例8

ピッチ系炭素繊維紙(ペトカ株式会社製、曲線状炭素短繊維使用、太さ11 μ m)の紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を57重量%付着させた以外は実施例4と同様に多孔質炭素板を得た。

【0122】比較例9

比較例3の炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を57重量%付着させた以外は実施例4と同様に多孔質炭素板を得た。

【0123】比較例10

実施例10のフェノール系炭素繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を57重量%付着させた以外は実施例5と同様に多孔質炭素板を得た。

【0124】比較例11

実施例11のフェノール繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を40重量%付着させた以外は実施例5と同様に多孔質炭素板を得た。この多孔質炭素板はシワがひどく、もろい材料であったため密度、比抵抗、曲げ強さの測定ができなかった。表面粗さは部分的にシワのない場所で測定した。

【0125】比較例12

実施例12のレーヨン繊維紙を用い、フェノール樹脂の不揮発分を37重量%付着させた以外は実施例5と同様に多孔質炭素板を得た。この多孔質炭素板はシワがひどく、もろい材料であったため密度、比抵抗、曲げ強さの測定ができなかった。表面粗さは部分的にシワのない場所で測定した。

【0126】以上の多孔質炭素板の物性を表2に示す。

【0127】

【表2】

	繊維	密度 ρ [kg/m ³]	厚さ方向比抵抗 R [$\times 10^{-3} \Omega m$]	曲げ強さ F [MPa]	表面粗さ [μm]	平均孔径 [μm]
実施例 5	PAN+ビ [°] ツチA	400	0.7	22	23	—
実施例 6	PAN+ビ [°] ツチA	650	0.3	27	—	—
実施例 7	PAN+ビ [°] ツチB	600	0.3	30	17	—
実施例 8	PAN+ビ [°] ツチC	490	0.5	24	30	—
実施例 9	PAN+フェノールA	520	0.4	20	17	—
実施例 10	PAN+フェノールA	560	0.5	34	16	—
実施例 11	PAN+フェノールB	520	0.6	34	17	—
実施例 12	PAN+レーヨン	550	0.8	39	16	—
比較例 4	PAN	490	0.8	39	16	32
比較例 5	PAN	650	0.5	50	15	28
比較例 6	ビ [°] ツチA	400	0.5	11	—	—
比較例 7	ビ [°] ツチA	580	0.3	16	27	42
比較例 8	ビ [°] ツチB	480	0.5	19	23	—
比較例 9	ビ [°] ツチC	460	0.6	9	26	—
比較例 10	フェノールA	530	0.3	13	24	—
比較例 11	フェノールB	測定不能	測定不能	測定不能	21	—
比較例 12	レーヨン	測定不能	測定不能	測定不能	21	—

PANは東レ（株）製炭素繊維 T300（太さ $7 \mu m$ 、長さ $12 mm$ ）

ビ[°]ツチAは大日本インキ（株）製炭素繊維（太さ $13 \mu m$ 、長さ $8 mm$ ）

ビ[°]ツチBは（株）ペトカ製炭素繊維（太さ $11 \mu m$ ）

ビ[°]ツチCは三菱化学（株）製炭素繊維（太さ $17 \mu m$ 、長さ $18 mm$ ）

フェノールAは群栄化学工業（株）製炭素繊維（太さ $11 \mu m$ 、長さ $5 mm$ ）

フェノールBは群栄化学工業（株）製フェノール繊維（太さ $14 \mu m$ 、長さ $6 mm$ ）

レーヨンはレーヨン繊維（太さ $19 \mu m$ ）

平均孔径は水銀圧入法により測定

表2から次のことが分かる。

【0128】比較例4、5と実施例4～9の比較から、密度が同程度の場合、本発明の多孔質炭素板は比抵抗が30～40%低い。

【0129】比較例6～12と実施例4～11の比較から、密度が同程度の場合、本発明の多孔質炭素板は曲げ強さが大きく改善している。

【0130】比較例4、5、7の比較から、平均孔径を大きく変化させるには、多孔質炭素板の密度を変えることより、炭素短繊維の太さを変えることが有効なことがわかる。

*【0131】表面粗さは、表面にある炭素短繊維が太いほど大きく、細いほど小さくなることわかる。

【0132】以上の通り、本発明の多孔質炭素板は密度の変化によらず、曲げ強さを比較的高く保ったまま、厚さ方向の比抵抗を低く、すなわち導電性を高くすることができた。さらに、本発明の多孔質炭素板は密度の変化によらず、孔径を大きく変化させることができる。

【0133】

【発明の効果】本発明の炭素繊維紙は密度、孔径、を自由かつ容易に変更することができ、かつ引張強度が高く、風合いが柔らかく巻き取りやすい炭素繊維紙である。

【0134】このような炭素繊維紙は多孔性、導電性を活用した用途、例えば導電性シート、多孔質C/Cコンポジットに好適である。

【0135】本発明の多孔質炭素板は密度の変化によらず、機械的強度を比較的高く保ったまま、厚さ方向の導電性、熱伝導性を高い多孔質炭素板となる。また、本発明の多孔質炭素板は密度の変化によらず孔径を変化させることができる。

【0136】このような多孔質炭素板は導電性、耐腐食性、熱伝導性、強度、多孔性、気体透過性等を生かした用途、例えばリン酸型燃料電池電極基材や電解用電極に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// D01F 9/22

識別記号

庁内整理番号

FI

C04B 35/52

技術表示箇所

E